

特許願 (B)



昭和49年8月7日

特許庁長官 齊藤英雄 殿

1. 発明の名称 エラストマー ソゼイブン

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国テラウエア州19810・ウイルミントン・
ロングビューアーバーメンツ・カーベンターロード2323

氏名 ロビン・ニコラス・グリーン (ほか1名)

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国テラウエア州ウイルミントン・
マーケットストリート1007

名前 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド
(氏名) カンパニー

代理人 エイ・エヌ・リーディ

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自動車会館

氏名 160781井上小田島平吉

電話 585-2256 (ほか1名)



明細書

1. [発明の名称]

エラストマー組成物

2. [特許請求の範囲]

本質的に、

(1) アクリル酸エステル/ブテンジオン酸モノエステル二元重合体またはエチレン/アクリル酸エステル/ブテンジオン酸モノエステル三元重合体であるところの重合体成分、

(2) 多官能性、有機、第一アミンおよびその塩から選択される加硫剤であり、ポリアミンの量は重合体1kg当たり約0.06~0.30モルのアミノ官能数とする、および

(3) 水中で25°Cにおいて10⁻¹²乃至10⁻¹⁴の範囲内にあるE₆を有し且つエステル基との反

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑮ 特開昭 50-45031

⑯ 公開日 昭50.(1975) 4. 22

⑰ 特願昭 49-89932

⑯ 出願日 昭49.(1974) 8. 7

審査請求 未請求 (全15頁)

序内整理番号 6692 48

7202 48

6692 48

⑯ 日本分類

250C142.12

250A271.21

250A272

⑮ Int.C12

C08L 33/04

C08K 5/17

底によって架橋を生ずることがない塩基および共役塩基から選択される少なくとも一つの加硫促進剤、

から成り、但しアクリル酸エステルはアクリル酸またはメタクリル酸のC₁~C₆アルキルエステルであり;ブテンジオン酸モノエステルはC₁~C₁₂アルキルまたはC₆~C₁₂アリールモノエステルであり;二元重合体は約1~10重量パーセントのブテンジオン酸モノエステルを含有し;そして三元重合体は約2乃至10重量パーセントのブテンジオン酸モノエステルを含有し、且つ三元重合体中の全エステル基の割合は重合体1kg当たり約2.5~8.0モルのエステル基に等しいことを要する、ことを特徴とする、良好な耐スコーチ性を有するエラストマー組成物。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、アクリル酸エステルおよびブテンジオン酸モノエステルの二元重合体またはこれらの単量体とエチレンとから成る三元重合体を含有する適硬性、耐スコーチ性、耐熱性の重合体組成物に関するものである。

カルボン酸基またはカルボン酸エステル基を含有する弾性重合体は公知である。たとえば、アメリカ合衆国特許第2,849,426号は、たとえばアクリル酸およびその各種の同族体ならびに誘導体、 α -メチレンジカルボン酸およびそのモノエステル、ならびに β -置換不飽和酸およびそのモノエステルのような、少なくとも1つのカルボキシル含有単量体と共役ジエンとの共重合体について記している。これらの重合体は、金属酸化物ま

たは水酸化物あるいはポリアミンの存在において加熱して、対応するイオン性の架橋結合を生成する。アメリカ合衆国特許第2,579,492号は、ポリ(アルキルアクリレート)が、ポリメチレンジアミンまたはポリエチレンアミンの存在で加熱することにより、加熱されうることを教示している。

本発明によつてここに、良好な耐スコーチ性を有する、新規な適硬性エラストマー組成物が提供される。その加熱組成物は、良好な耐熱性を有する。重合体成分は、アクリル酸エステル/ブテンジオン酸モノエステル二元重合体またはエチレン/アクリル酸エステル/ブテンジオン酸モノエステル三元重合体である。

本発明の目的に対しては、「アクリル酸エス

ル」という術語は、アルキル基が1~4個の炭素原子を有しているアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルを意味し、且つブテンジオン酸モノエステルは、マレイン酸またはフマル酸のC₄~C₁₂アルキルエステルまたはC₄~C₁₂アリルエステルである。

二元重合体は、約1~10重量パーセントのブテンジオン酸モノエステルを含有する。三元重合体は、10重量パーセントまで、好ましくは約2乃至10重量パーセントのブテンジオン酸モノエステルを含有し、且つ三元重合体中の全エステル基の割合は、重合体1kg当たり約2.5~8.0モルに相当する。

この組成物は、多官能性、有機、第一アミンおよびその塩、たとえばカルバメートまたはジベン

ゾエートの存在において加熱する。加熱の際には促進剤を存在せしめなければならない。適当な促進剤は、水中で25℃において10~12乃至10%の範囲内にあるK₂Cr₂O₇を有し且つエステル基との反応によつて架橋を生ずることがないよう何らかの塩基または共役塩基(ブレンステッド-ローリーの理論による)である。

本発明の重合体組成物中のアクリル酸エステル成分は、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、またはメタクリル酸ブチルである。

本発明の重合体組成物中のブテンジオン酸モノ

エステル成分は、たとえば、アルキルまたはアリール部についての各種の異性体をも包含する、マレイン酸またはフマル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、^{ヘキシル、}ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、およびジメチルナフチル各モノエステルであつてもよい。

本発明のアクリル酸エステル/ブテンジオノン酸エステル共重合体およびエチレン/アクリル酸エステル/ブテンジオノン酸エステル三元重合体は、共重合体および三元重合体の製造に対する何らかの公知の方法に従つて；たとえば、特に有機ヒドロペルオキシド、ペルオキシドまたはジアゾ化合物の存在における、フリーラジカル開始乳化重合または塊状重合あるいは溶液重合によつて、容易

に製造することができる。

代表的な重合方法は、たとえば、アメリカ合衆国特許第2,599,123号；3,201,373号および3,639,326号中に記載されている。本発明の組成物に有用な重合体のメルトイントクスは、ASTM-D-1238-52Tの方法によつて測定した場合、190℃において約0.1～50である。好適なメルトイントクスは0.5～1.5である。

本発明の重合体組成物は、約160～235℃において約0.5～4.5分、好ましくは約175～180℃において10～30分間加熱する。適当な硬化剤は、次の脂肪族アミン類を包含する：ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、テトラメチレンペンタミン、ヘキ

サメチレンジアミン-シンナムアルデヒド付加物、およびヘキサメチレンジアミン-ジベンゾエート塩。下記の芳香族アミン類もまた適当な硬化剤である：4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-オキシジフェニルアミン、m-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、および4,4'-メチレンビス(*o*-クロロアニリン)。好適な硬化剤はヘキサメチレンジアミンカルバメートおよび4,4'-メチレンジアニリンである。この加熱工程において使用するアミンの量は、重合体1kg当たり約0.06乃至0.30モルのアミノ官能基、好ましくは1kg当たり0.12～0.22モルである。この下限よりも低いときは、重合体は硬化不足となる傾向があり、一方、上限よりも多いときは、重合体は非実用的な低い伸張率および貧弱な耐熱

老化性を有する傾向がある。適当なポリアミンは第一アミノ基を有していなければならないということに注意すべきである。第三ポリアミンは本発明の組成物に対する加熱剤としては作用せず、一方、第二ポリアミンは品質の低い加熱物を与える。

加熱促進剤は、下記の部類に属している：

- (1) 無機弱酸のアルカリ金属塩およびアルカリ金属水酸化物；
- (2) 有機弱酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属アルコレートおよびフエノレート；
- (3) 第四アンモニウムおよび第四ホスホニウムヒドロキシド、アルコレート、フエノレート、ハライド、および弱酸との塩；
- (4) 第三アミン；
- (5) グアニジン、アリールおよびアルキルグア

ニジン；ならびに

(6) 液素種式第三アミン。

(1)の部類の促進剤の例は、ナトリウム、カリウムおよびリチウムの水酸化物、磷酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、酒酸塩、一水素磷酸塩および二水素磷酸塩を包含する。好適な促進剤は水酸化ナトリウムである。部類(1)の促進剤の量は、重合体1kg当たり0.02～0.2モルであり、好適な量は1kg当たり0.06～0.10モルである。

代表的な部類(2)の促進剤はナトリウムメトキシド、ステアリン酸カリウム、ナトリウムおよびカリウムのイソプロポキシド、ラウリン酸カリウム、ナトリウムまたはカリウムのフェノキシド、ベンゼート、または低級脂肪酸との塩類、たとえば酢酸および甘酸の塩である。好適な促進剤は、ス

特開 昭50-45031 (4)

テアリン酸カリウムである。重合体1kg当たり約0.02～0.2モルの促進剤を使用するが、0.06～0.10モルの範囲が好適である。

部類(3)の促進剤は、たとえば、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、($C_8H_{17} \sim C_{10}H_{21}$) $_4N^+CH_3^-$ (ジェネラルミルス、ケミカル部門、カンカキー、イリノイ州によって、アリコート336の商品名により市販)、ベンジルトリエニルホスホニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムメトキシド、およびテトラブチルアンモニウムステアレートを包含する。好適な化合物は、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドおよび($C_8H_{17} \sim C_{10}H_{21}$) $_4N^+CH_3^-$ ($C_8H_{17} \sim C_{10}H_{21}$) $_4N^+CH_3^-$ である。これらの促進剤は、重合体1kg当たり0.01～0.1モル、好ましくは0.02～0.05モルの濃度

で使用される。

部類(4)の促進剤として代表的な第三アミンは、トリエチレンジアミン、 N,N,N',N' - テトラメチル - 1,4 - ブタンジアミン、 N,N,N',N' - テトラメチル - 2,6 - ジアミノフェノール、および N,N - ジメチルアミノエタノールを包含する。トリエチレンジアミンはこの部類における好適な促進剤である。この部類の促進剤は、重合体1kg当たり約0.01～0.1モル、好ましくは0.02～0.05モルの範囲で使用する。

代表的な部類(5)の促進剤は、テトラメチルグアニジン、テトラエチルグアニジンおよびジフェニルグアニジンを包含する。部類(5)の促進剤の使用範囲は、重合体1kg当たり0.01～0.12モル、好ましくは0.02～0.09モルである。

典型的な部類(6)の促進剤は、イミダゾール、ビリジン、キノリンおよび N - フエニルモルホリンを包含する。この部類の好適なアミンはイミダゾールである。部類(6)の促進剤は、重合体1kg当たり0.02～0.09モルの量で使用する。

上記のような促進剤を、2種またはそれ以上併用することもできる。

好適な促進剤は、上記の部類(4)および(5)に属するものであるが、その理由は、これらは配合物のスコーテ(低温における早期加硫)および加硫物の耐熱性に対して影響するところが最も少ないとからである。

K_b の制限の見地から、2種の使用可能な促進剤を、多かれ少なかれ適端な場合として選択することができる： 5×10^{-11} の K_b を有する甘酸

陰イオン、および 10^4 の Eh を有するメトキシド陰イオン。

本発明の加成物は、フェニル系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、またはこれらの化合物の2種またはそれ以上の混合物に基づく酸化防止剤系をも含有することもできる。フェニル系化合物は、たとえば次のものとすることができる：

トリス(混合モノ-およびジノニルフェニル)ホスフアイト、

トリクロシルホスフエート、

トリス(3,4-ジ- β -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスフエート、

高分子量ポリ(フェノールホスホネート)、

6-(3,5-ジ- β -ブチル-4-ヒドロキ

シ)ベンジル-6H-ジベンゼン[α , α]-[1,

2]オキサホスホリン-6-オキシド。

ヒンダードフェノール系化合物は、たとえば次のものを包含する：

4,4'-ブチリデンビス(6- β -ブチル- α -クレゾール)、

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ- β -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

2,6-ジ- β -ブチル-2-ジメチルアミノ- α -クレゾール、および

4,4'-チオビス(3-メチル-6- β -ブチルフェノール)。

適当なアミン系酸化防止剤は、なかんずく、次のものを包含する：ポリメライズド2,2,4-

トリメチル-1,2-デヒドロキノリン；N-フェニル-N'-(α -トルエンスルホニル)- α -フェニレンジアミン；N,N'-ジ(β -ナフチル)- α -フェニレンジアミン；フェニル(β -ナフメルアミン)アセトンとの低温反応生成物；および4,4'-ビス(α ; α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン。

加成組成物中の酸化防止剤化合物の割合は、混合体100部当り0.1~5部、好ましくは1~3部である。

良好な熱老化性の組成物に対しては、酸化防止剤の使用がすゝめられる。酸化防止剤の効果は、通常は好適範囲より以下では低く、且つ上記の広いほうの範囲よりも低率では、実験的でないほど低い。上限より多量に配合しても、より以上の改

善はほどをど認められない。組成物中におけるフェノール系またはアミン系酸化防止剤のフェニル系に対する重量比は、約0.5~3、好ましくは約1である。

好適な酸化防止剤組成物は、4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンまたは4,4'-ブチリデンビス(6- β -ブチル- α -クレゾール)のどちらかと混合したトリス(混合モノ-およびジノニルフェニル)ホスフアイトを含有する。

製品の原価を下げるため、または物理的性質を向上もしくは変化させるために、しばしば、充填剤を使用することが望ましい。

典型的な加成組成物は通常は約1.5~4.0容積百分率の充填剤、たとえば、カーボンプラッ

ク、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、またはシリカを含有している。その他の常用の充填剤もまた使用することもできる。充填剤の好適割合は20～25容積パーセントである。

下限より低くては、充填剤補強による引張特性の改良がきわめて僅かであり、一方、上限よりも多い場合は、直合体の熱老化性に悪影響を及ぼす。

次いで本発明のいくつかの代表的な実施態様について下記の実施例によつて本発明を例証する。これらの実施例において、部数、割合および百分率は、他のことわりがない限りは、すべて重量による。

実施例 1～15

各実施例に対するゴム配合物は、4×8"のゴムロール機により室温で、100部のエラストマ

特開 昭50-45031 (6)

-(第1表に示す組成物)、50部のFEPカーボンプラック、1部のトリスノニルフェニルホスファイト、1部の4,4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-m-クレゾール)および硬化剤(第1表に示す種類および量)を含有するマスター パッチを混合することによつて調製した。試料1および4は、1部のステアリン酸および0.15部の顔料をも含有した。試料6Bおよび7Bは、1部の4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-m-クレゾール)を含有しそして試料7Aは4,4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-m-クレゾール)の代りに1部の4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンを含有していた。このマスター パッチを二等分し、一方に促進剤(種類および量を第1表に示す)を加えた。

ゴム配合物についてのその後の操作は、ロール混合の24時間以内に行なつた。老化試験用の加熱板および圧縮ひずみ測定用のペレット状試験片は、圧力約650kg/cm²、温度180°Cのプレス中で30分硬化させた。金型が熱い間に配合物の充填および硬化物の取出しを行なつた。硬化したペレットの圧縮永久ひずみは、ASTM D-395の方法により、150°Cで70時間後に測定した。

ASTM D-471の方法により、ASTM 3号油中に150°Cで3日間浸漬した硬化加熱物の体積膨脹率を測定した。未硬化配合物のムニースコーチはASTM D-1646の方法(250°Fにおいて10ポイント上昇までの時間)によつて測定した。硬化加熱物を177°Cで14日間熟老化させて、ASTM D-412の方法によりT_B

(引張強さ)およびE_B(伸び)を測定した。振動板レオメーター(U.D.R.)の測定は未硬化配合物についてASTM D-2705の方法によつて行なつた。

振動板レオメーターの結果を第1～4図に示す。これらの図は、促進剤を含有する配合物(試料A)が、促進剤を含有しない対応の配合物(試料B)よりも大きな硬化速度を有するということを示している。これらの図はさらに、促進剤を含有する試料は含有しないものよりも30分後において高い硬化状態を表わすということを示している。促進剤含有試料のほうが高い硬化状態を有するということは、促進剤を含有しない試料に比較して低い圧縮永久ひずみおよび油膨脹性によつても立証される。ムニースコーチ時間は、促進剤の添加

によつても、多くは影響を受けないかまたはいく
らか低下するかの何れかである。熱老化後の引張
特性は一般に大して変化しない。

第 1 表
ゴム組成物

実施例	a) 重合体	b) 硬化剤	c) 濃度	促進剤	c) 濃度
1 A	A	HMDAC	0.072	50%水酸化ナトリウム水溶液	0.029
1 B	·	·	·	なし	
2 A	B	TEPA	0.064	50%水酸化ナトリウム水溶液	0.029
2 B	·	·	·	なし	
3 A	C	HMDAC	0.072	磷酸三ナトリウム	d)
3 B	·	·	·	なし	
4 A	A	·	·	ナトリウムメトキシド	0.030
4 B	·	·	·	なし	
5 A	B	TEPA	0.064	ナトリウムメトキシド	0.030
5 B	·	·	·	なし	
6 A	D	HDMAC	0.072	ステアリン酸カリウム	0.021
6 B	·	·	·	なし	
7 A	E	·	·	テトラ- <i>t</i> -ブチルアンモニウムステアレート	0.062
7 B	·	·	·	なし	
8 A	F	·	0.094	テトラ- <i>t</i> -ブチルアンモニウムヒドロキシド	0.037
8 B	·	·	·	なし	
9 A	·	·	·	ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	0.037
9 B	·	·	·	なし	

実施例	重合体 ^{a)}	硬化剤 ^{b)}	濃度 ^{c)}	促進剤	濃度 ^{c)}
10A	G	HMDA	0.093	トリエチレンジアミン	0.038
10B	·	·	·	なし	
11A	·	·	·	テトラメチルブタンジアミン	0.038
11B	·	·	·	なし	
12A	·	·	·	<i>N,N,N',N'</i> -テトラメチル-2,6-ジアミノエノール	0.038
12B	·	·	·	なし	
13A	·	·	·	テトラメチルグアニジン	0.038
13B	·	·	·	なし	
14A	F	HMDAC	0.094	トリC ₆ ~C ₁₀ アルキルメチルアンモニウムクロリド	0.037
14B	·	·	·	なし	
15A	·	·	·	ベンジルトリフエニルホスホニウムクロリド	0.038
15B	·	·	·	なし	

第一 摂 鉛 在

トインデックス 0.95

a) A — エチレン (E) / 4.3% アクリル酸メチル (MA) / 3.5% マレイン酸水素メチル (EHM)、メルトインデックス 0.6 (ASTM D-1238-52 T)

B — E / 51% MA / 3.5% EHM、メルトインデックス 0.7

C — E / 50% MA / 4.3% EHM、メルトインデックス 5.0

D — E / 4.9% MA / 3.7% EHM、メルトインデックス 0.95

E — E / 51% MA / 4.0% EHM、メルトインデックス 0.95

F — E / 51% MA / 3.9% EHM、メルトインデックス 0.95

G — E / 51% MA / 3.5% EHM、メルトインデックス 0.7

b) HMDAC — ヘキサメチレンジアミンカルバメート

TEPA — テトラエチレンベンタミン

HMDA — ヘキサメチレンジアミン

c) モルノ/重合体

d) 水性の 0.1M Na₂PO₄で表面被覆した重合体ペレット。

第 2 表
ゴムの性質

実施例	圧縮永久ひずみ ^{a)}	油膨脹率 ^{b)}	ムーニースコート ^{c)}	老化後の伸張試験結果 ^{d)}	
				T _B	E _B
1 A	8.2%	1.61容積%	9.6分	970 psi ^{e)}	95%
1 B	9.3	1.84	10.2	850 ^{e)}	100 ^{e)}
2 A	6.6	9.5	7.2	1300	80
2 B	6.8	1.00	7.1	1410	80
3 A	-	1.57	8.8	1160	90
3 B	-	1.76	10.7	950	170
4 A	8.5	1.72	8.4	970 ^{e)}	90 ^{e)}
4 B	9.3	1.84	10.2	850 ^{e)}	100 ^{e)}
5 A	6.4	9.6	7.5	1550	95
5 B	6.8	1.00	7.1	1410	80
6 A	5.7	1.22	8.0	1000	90
6 B	8.4	1.39	9.9	1200	100
7 A	3.6	8.5	2.1	760	80
7 B	8.2	1.23	8.5	950	80
8 A	-	7.5	-	1100	90
8 B	-	1.07	9.5	1125	100
9 A	8.6	8.8	7.3	985	90
9 B	-	1.07	9.5	1125	100

実施例	圧縮永久ひずみ ^{a)}	油膨脹率 ^{b)}	ムーニースコート ^{c)}	老化後の伸張試験結果 ^{d)}	
				T _B	E _B
10 A	6.4%	8.4容積%	17.7分	1300 psi	120%
10 B	8.6	1.07	16.5 ^{f)}	1340	120
11 A	7.0	8.8	-	1415	120
11 B	8.6	1.07	-	1340	120
12 A	7.7	8.9	-	1400	120
12 B	8.6	1.07	-	1340	120
13 A	5.0	8.2	9.5	1385	110
13 B	8.6	1.07	16.5 ^{f)}	1340	120
14 A	7.7	8.0	4.1	1000	85
14 B	-	1.07	9.5	1125	100
15 A	7.2	7.5	4.4	1030	80
15 B	-	1.07	9.5	1125	100

脚注
a) 150°Cにおいて70時間
b) ASTM 3号油中150°Cにおいて3日間
c) 250°Fにおいて10ポイント上昇までの時間
d) 177°Cにおいて14日間熱老化した試料
e) 204°Cにおいて70時間老化した試料
f) 重合体組成: エチレン/5.2%アクリル酸メチル/2.6%マレイン酸水素エチル、メルトイソイデックス1.2

実施例 16

下記の成分をゴムロール機によつて混合して、
実施例 1～15 に記載したようにして振動板レオ
メーター曲線を得た。

100 部の、エチレン/51%のアクリル酸メ
チル/3.5%のマレイン酸水素エチル

50 部の FEF カーボンブラック

1 部のトリス(ノニルフェニルホスファイト)

1 部の 4,4'-ブチリデンビス(6-ア-ブ
チル-m-クレゾール)

0.4 部のトリエチレンジアミン

振動板レオメーターの走査は、180°において
30 分間は、その最初の値以上に上らなかつた。
この実験は、ジ第一アミンは重合体に対する硬化
剤となるが、ジ第三アミンは硬化剤として働くこ

特開 昭50-45031(10)

とはなく、実施例 10 に示すように、単に促進剤
として作用するのみであるということを示す。

実施例 17～19

アクリル酸エチル/4% フマル酸水素エチル重
合体の試料を、実施例 1～15 に記載したものと
同様な方法によつて配合した。次いで配合物を、
実施例 1～15 に記載したように加硫および試験
した。100% 伸びにおけるモジュラス(M100)
および圧縮永久ひずみを、ASTM D-412 の
方法によつて測定した。試料の組成および試験結果
を第 3 表に示す。振動板レオメーターの結果を
第 5 図に示す。

これらの結果は促進剤化合物、ステアリン酸カ
リウム、水酸化ナトリウム、およびテトラブチル
アンモニウムヒドロキシドがアクリル酸エチル/

フマル酸水素エチル重合体の加硫速度および加硫
度の何れをも増大させるということを示している。

第 3 表

実施例

ゴムの組成

	17A	17B	18A	18B	19A	19B
重合体	100	100	100	100	100	100
FFF ブラック	50	50	50	50	50	50
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
トリスノニルエニルホスファイト	1	1	1	1	1	1
4,4'-ブチリデンビス(4- <i>tert</i> -ブチル- <i>m</i> -クレゾール)	1	1	1	1	1	1
ヘキサメチレンジアミンカルバメート	1.0	1.15	1	1	1.3	1.3
4,4'-メチレンジアニリン	-	-	-	-	-	-
ステアリン酸カリウム	2.0	-	-	-	-	-
水酸化ナトリウム	-	-	0.67	-	-	-
テトラブチルアンモニウムヒドロキシド	-	-	-	-	0.97	-

ゴムの性質

M100 (ppi)	750	520	830	500	1150	240
EB (%)	180	310	120	260	140	630
圧縮永久ひずみ (%)	0	6	1	5	1	37
ムニースコーチ	3.4	4.7	-	-	11.4	>30
振動板レオメーター、図	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8

実施例 20

実施例 1 ~ 15 に対して記載したようにして試料を配合し、硬化させ且つ試験した。振動板レオメーターの結果を第 5 図に示す。組成および物理的性質を第 4 表に示す。この実施例は、4,4'-メチレンジアニリン単独の存在では、三元重合体の充分な硬化を達成することができなかつたけれども、本発明の促進剤の存在で良好な加硫物が得られたことを示している。

第 4 表

実験番号	組成			性質
	20A	20AA	20B	
重合体 ^{a)}	1	1	2	
部	1.00	1.00	1.00	
PERブランク	5.0	5.0	5.0	
トリス(2-ヒドロエニル)ホスファイト	1	1	1	
4,4'-ビス(2-アミノジメチルヘンジル)ジフェニルアミン	1	1	1	
テトラメチルアミジン(モル/10 ³)	0.058			
テトラ(4-ブチルジアンモニウム)ビドロキシド(モル/10 ³)	0.023			
4,4'-メチレンジアリル	1.44	1.44	1.44	
メニースコーナ ^{b)}	16.2	b)	c)	
圧縮永久ひずみ	3.9	6.6	10.0+	
最初の応力-ひずみ性				
M100 (P _{0.1})	9.80	7.60		
T _B (P _{0.1})	27.30	24.50		
E _B (%)	26.0	26.0		
永久ひずみ	6	8		
熱老化後、14日/177°C				
M100 (P _{0.1})	12.10	8.90		
T _B (P _{0.1})	14.20	10.00		
E _B (%)	12.0	11.0		

第 4 表 の 説 明

a) 重合体1—エチレン/5.3重合アクリル酸メチル/6.2%マレイン酸水素エチル、メルトイソデツクス
4.2

重合体2—エチレン/5.3%アクリル酸メチル/4.5%マレイン酸水素エチル、メルトイソデツクス 4.0

b) 30分で4ポイント上昇

c) 30分で0.4ポイント上昇

d) 70時間/150°C

e) 試験するに充分なほど硬化しなかつた。

下記の組成物の実施願様の目的に對しては、

「本質的に……から成る」という表現は、特に挙げた成分に加えて、組成物は、目的とする

用途に對する組成物の適応性に悪影響を与えることのないその他の成分をも、含有することができることを意味する。

本発明の主な実施願様を示せば次のとおりである。

1. 本質的IC。

(1) アクリル酸エステル/ブテンジオノン酸モノエステル二元重合体またはエチレン/アクリル酸エステル/ブテンジオノン酸モノエステル三元重合体であるところの重合体成分、

(2) 多官能性、有機、第一アミンおよびその塩から選択される加健剤であり、ポリアミンの量は重合体1当り約0.06~0.30モルのアミノ官能数とする。および

(3) 水中で25°Cにおいて10⁻¹¹乃至10⁻¹²

の範囲内にある旨りを有し且つエステル基との反応によつて架橋を生ずることがない塩基および共役塩基から選択される少なくとも一つの加硫促進剤。

から成り、但しアクリル酸エステルはアクリル酸またはメタクリル酸のC₁～C₆アルキルエステルであり；ブテンジオノン酸モノエステルはC₁～C₁₂アルキルまたはC₆～C₁₂アリールモノエステルであり；二元重合体は約1～10重量ペーセントのブテンジオノン酸モノエステルを含有し；そして三元重合体は約2乃至10重量ペーセントのブテンジオノン酸モノエステルを含有し、且つ三元重合体中の全エステル基の割合は重合体1kg当たり約2.5～8.0モルのエステル基に等しいことを要する、ことを特徴とする良好な耐スコーチ性を有

するエラストマー組成物。

2. 促進剤を、

(a) 重合体1kg当たり0.02～0.2モルの、無機酸のアルカリ金属塩およびアルカリ金属水酸化物；

(b) 重合体1kg当たり0.02～0.2モルの、有機酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属アルコレートおよびフエノレート；

(c) 重合体1kg当たり0.01乃至0.1モルの、第四アンモニウムおよび第四ホスホニウムヒドロキシド、アルコレート、ハライド、ならびに弱酸との塩類；

(d) 重合体1kg当たり0.01乃至0.1モルの第三アミン；

(e) 重合体1kg当たり0.02乃至0.09モルの、

グアニジンならびにアリール-およびアルキル-グアニジン；および

(f) 重合体1kg当たり0.02～0.09モルの複数種式第三アミン、

より成る群から選択する前記1の組成物。

3. 加硫剤をヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、ヘキサメチレンジアミン-シンナムアルデヒド付加物、ヘキサメチレンジアミンジベンゾエート、テトラメチレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-オキシジフェニルアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミンおよび4,4'-メチレンビス(0-クロロアニリン)より成る群から選択し；且つ加硫促進剤をステアリン酸カリウム、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、

(C₆H₁₁-C₁₀H₂₁)₂(CH₃)NCl、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール、テトラメチルグアニジン、テトラエチルグアニジンおよびイミダゾールより成る群から選択する前記1の組成物。

4. 1.5～4.0容量ペーセントの充填剤をも含有する前記1の組成物、

5. 充填剤の割合が2.0～2.5容量ペーセントである前記4の組成物。

6. 1.00重量部の重合体当たり少なくとも0.1～5重量部の酸化防止剤をも含有し、該酸化防止剤を構エステル、ヒンダードフエノールおよびアミン類から選択する前記1の組成物。

7. 酸化防止剤の割合が重合体1.00部当たり1～3部である前記6の組成物。

8. 硬化防止剤が4, 4'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンまたは4, 4'-ブチリデンビス(β-ト-ブチル-α-クレゾール)との混合物としてのトリス(混合モノ-およびジノニルフェニル)ホスファイトである前記7の組成物。

9. 前記1の組成物を約160~235°Cにおいて0.5~4.5分間硬化せしめることによつて得られる、良好な熱安定性を有する加硫エラストマー組成物。

10. 前記1の組成物を約175~180°Cにおいて10~30分間硬化せしめることによつて得られる、良好な熱安定性を有する加硫エラストマー組成物。

4. [図面の簡単な説明]

特開 昭50-45031(14)

第1~5図は実施例1~20において得たゴム配合物に対する振動板レオメーターのデータを表わす。各グラフは、それが関係する実施例の番号と同一である。振動板レオメーターのデータは、ボンド単位でのトルク対分単位での時間のプロットとして表わす。何れの場合においても、曲線AまたはAAは促進剤を含有する配合物を表わし、一方、曲線Bは促進剤を含有しない配合物を表わす。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・

アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平吉
外1名

FIG. 1

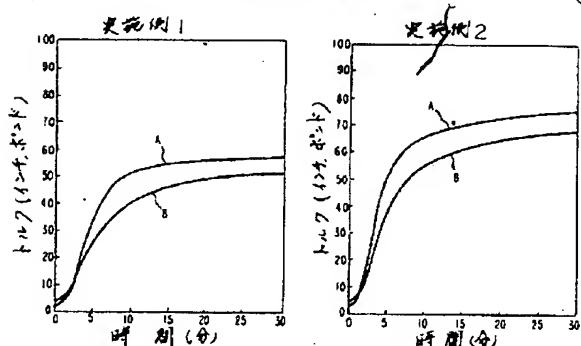
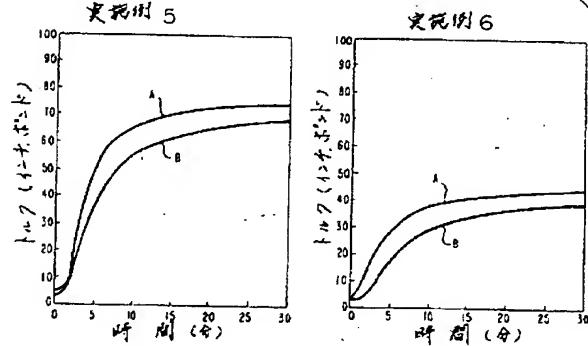
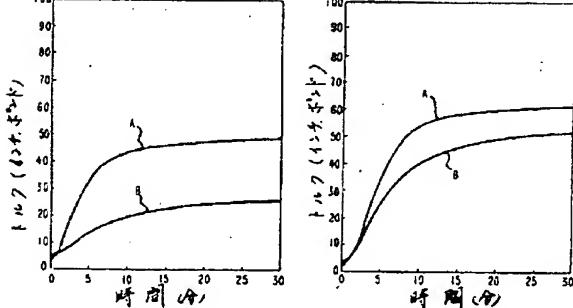


FIG. 2



実施例3



実施例7

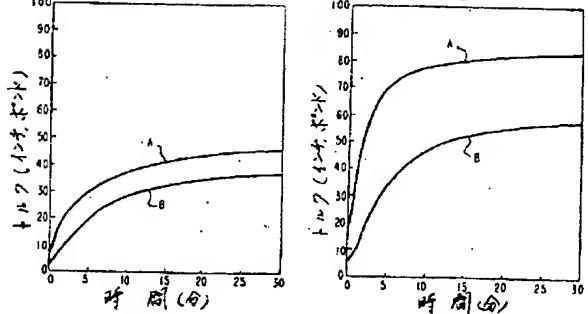


FIG. 3

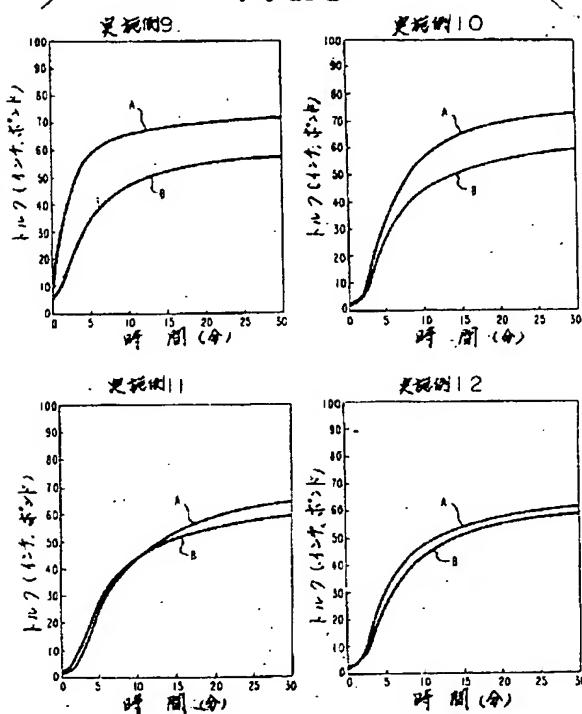


FIG. 4

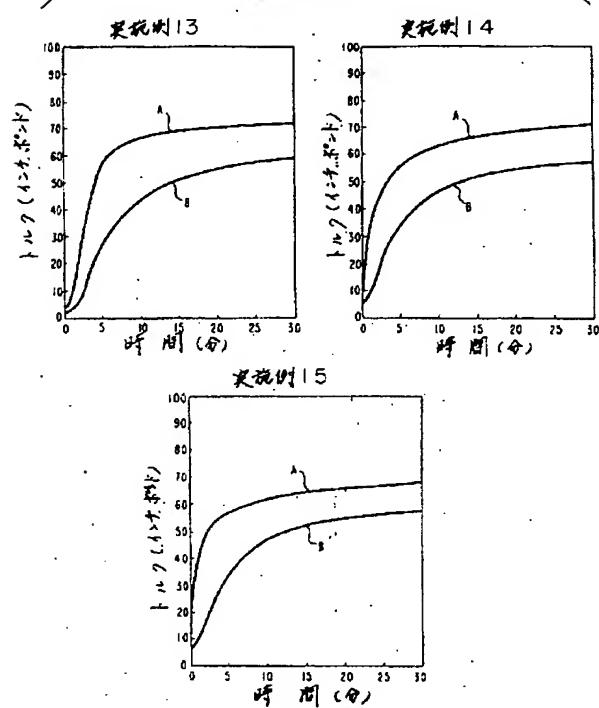
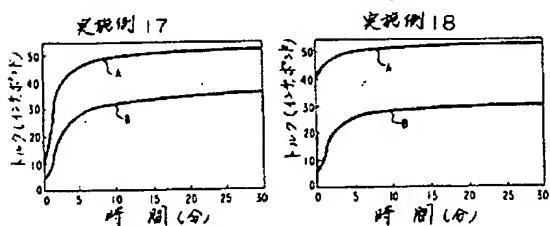
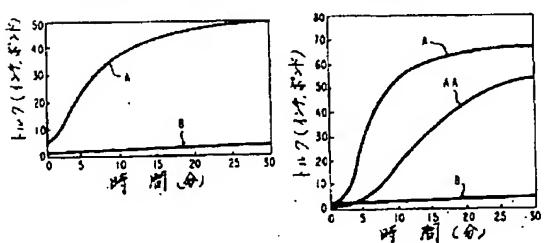


FIG. 5



実験例19



5. 添付書類の目録

1. 明細書	1 通
2. 図面	1 通
3. 委任状及びその訳文	各 1 通
4. 国籍及び法人証明書並びにこれらの訳文	各 1 通
5. 優先権証明書及びその訳文	各 2 通

1 行割合

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 アメリカ合衆国カリフォルニア州90025・ウェスト
ロサンゼルス・ロチェスター・ヘニーラー2030
氏名 キャスリン・ジョンソン・ルイス

住所

氏名

住所

氏名

住所

氏名

(2) 特許出願人

住所

名称

(氏名)

代表者

国籍

(3) 代理人

住所

日本自転車会館

氏名

(6314) 井上士郎

秀夫

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.